

超臨界炭化水素溶媒抽出による高純度エタノール製造プロセスの開発

著者	堀添 浩俊
号	1325
発行年	1992
URL	http://hdl.handle.net/10097/10132

氏 名	堀 添 浩 俊
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 4 年 12 月 9 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 51 年 3 月 九州大学大学院工学研究科化学機械工学専攻 修士課程修了
学 位 論 文 題 目	超臨界炭化水素溶媒抽出による高純度エタノール 製造プロセスの開発
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 新井 邦夫 東北大学教授 斎藤正三郎 東北大学教授 高橋 信次

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

アルコール（以下エタノールを意味する）の濃縮精製は、蒸留法によりおこなわれているが、全製造プロセスにおける蒸留工程の占める割合が大きく、この工程の省エネルギー化が望まれている。著者は、新しい分離精製技術のひとつである超臨界流体抽出法に以前より注目し、石油・石炭工業の分野において超臨界流体抽出に関する物性測定・物性推算の基礎技術や装置化技術を蓄積するとともに、食品・医薬品工業やファインケミカル工業の分野における新しい用途開発を行ってきた。これらの基盤技術をもとに、昭和60年度より7ヶ年計画でアルコールの濃縮精製工程の省エネルギー化による生産コストの低減を目的として、超臨界流体抽出分離技術の研究開発に着手した。本研究は、水-エタノール共沸組成以上の濃縮と溶剤比の低減の可能性を有し、アルコールとの親和性が大きい炭化水素系超臨界流体溶媒に着目し、アルコール水溶液との相平衡測定により溶媒の特性を把握して有望な溶媒（プロパン）を選定した。次に、この結果を踏まえベンチプラント運転によりアルコール抽出・分離条件の選定とプロセスの実証を行ない、超臨界炭化水素溶媒抽出による高純度エタノール製造プロセスの開発を目的としたものである。

第 2 章 発酵法及び合成法アルコールの蒸留法精製技術と超臨界流体抽出法に関する調査

発酵法及び合成法アルコールの蒸留精製技術について調査を行ない、超臨界流体抽出法を既存プ

プロセスに適用する際の条件や目標を明確にした。次に、超臨界流体抽出法によるエタノール濃縮に関する既往の研究を調査・整理し、次の2つの問題点があることを指摘した。

- ① 二酸化炭素溶媒の研究は多くの研究者により広く行なわれているが、エネルギー消費量の公表例は少なく、又プロセス設定条件も明確ではない場合が多く、既存蒸留法に較べての省エネルギー性の明確な判断は困難であった。
- ② 炭化水素系溶媒に関する研究例は少ない。エチレン溶媒、エタン溶媒は二酸化炭素溶媒よりも貧溶媒であった。しかし、デンマーク工科大のBrigonole等は、グループ寄与状態方程式(GC-EOS)による相平衡推算によりプロパン溶媒は二酸化炭素溶媒より有望で、省エネルギー性を有し無水アルコールまで濃縮できると予測しているが、実証はなされていなかった。

第3章 相平衡測定方法の検討

高圧相平衡測定の再現性、精度、操作性の向上を目的に、静置式、流通式、微小流通式についてその適用性を比較・評価した。この結果、高圧相平衡測定において大きな誤差の原因となるサンプリング部での水、エタノールの凝縮や吸着を防止でき、比較的操作の容易な微小流通方式による高圧相平衡測定技術を確立した。

第4章 相平衡測定による溶媒の探索

エタノール水溶液と種々の溶媒（二酸化炭素、エチレン、プロピレン、プロパン、*n*-ブタン、二酸化炭素とプロパンの混合溶媒）との相平衡測定を行ない、エタノールの選択性と溶解度を大きくできる溶媒と抽出条件の探索を行なった。この結果、プロパン、プロピレン、*n*-ブタンの炭化水素系溶媒がエタノールの溶解度と選択性の面で最も優れており、次の現象を初めて明らかにした。

- ① これら3種類の溶媒は類似しており、抽出操作（圧力10MPa）により最大約96wt%までエタノールを濃縮できる。又、高温ではエタノールの溶解度を大きく、低温ではエタノールの選択性を大きくできることから、抽出塔下部は高温に上部を低温にする方法により、高い回収率でエタノールを高濃度に濃縮できることが示唆された。

次に、これらの溶媒について、溶媒回収操作に必要なエタノール溶媒系の高圧気液平衡を測定評価し、次の現象を初めて明らかにした。

- ② 溶媒分離操作では、溶媒の臨界圧力、臨界温度以下にすることにより、水の揮発度はエタノールの揮発度より常に大きく、かつ液相中に溶媒が多い条件下では水の揮発度が溶媒の揮発度より大きくなり、液相中より完全に水分を分離してエタノールと溶媒の2成分混合液が原理的に得られることがわかった。

更に、合成法及び発酵法で製造される粗アルコール水溶液中の微量不純物についてプロパン溶媒との相平衡を測定し、下記のことを明らかにした。

- ③ 発酵法粗アルコールの場合、微量不純物に対する選択度は超臨界状態より液体状態のプロパン溶媒の方が大きく、更に加水により微量不純物に対する選択度が増大し分離に有効であった。メタノールはエタノールから原理的には抽出分離することはできず、メタノール以外の微量不純物

はエタノールから抽出分離できるが、その中でn-プロパノールが最も分離しにくい成分であった。

- ④ 合成法粗アルコールの場合、液体プロパン抽出により全ての微量不純物をエタノールから原理的には分離でき、その中でアセトアルデヒドが最も分離しにくい成分であった。

第5章 相平衡推算モデルの検討

溶媒として最も有望と判断したプロパン溶媒とエタノール水溶液との相平衡推算モデルの検討を行なった。既存の代表的な状態方程式法と溶液モデル法について、エタノール抽出、エタノール分離、プロパンストリッピングと各工程毎にその適用性を検討評価し、実用的な精度を有する推算手法の選定を行い、次の結果を得た。

- ① エタノールの抽出条件下では、溶媒相、液相の両相に溶液モデルNRTL式を適用し、超臨界プロパンのフガシティーに仮想蒸気圧を用いることにより、エタノールの高濃度域でも良好な精度を有することがわかった。
- ② 溶媒の分離（共沸蒸留）条件下では、グループ寄与状態方程式法（GC-EOS法）が検討したモデルの中では推算精度は比較的良かった。
- ③ 溶媒のストリップング条件下では、 C_3H_8 - C_2H_5OH 2成分系であり、それぞれの状態方程式法が良好な精度を有していた。

第6章 ベンチプラントによる条件選定とプロセスの実証試験

プロパン溶媒を用いてベンチプラント運転を行ない、プロセス操作条件の検討を行なった。建設したベンチプラントの原料処理量は最大 10 kg/h で、本装置を用いてエタノール抽出工程、エタノールと溶媒の分離工程の条件を選定し、さらに抽出工程と分離工程の統合運転による実証とエタノール中の残留プロパンのストリップング条件設定を行なった。また、プロパン溶媒によるエタノール水溶液中の微量不純物の抽出試験を行ない、不純物の除去率とエタノール回収率に及ぼす溶媒比、加水比、塔高（段数）の影響を検討し、以下に示すような現象を初めて明らかにした。

- ① プロパン溶媒によるエタノール抽出条件の選定を行ない、抽出塔上部を約 333 K に冷却して内部還流を行なうことにより、抽出エタノール濃度は約 96 wt\% （溶媒フリー）まで濃縮できることを初めて実証した。次に、抽出塔（充填塔）のHETSを 60 cm とすることにより、NRTL-NRTL相平衡モデルを用いた抽出シミュレーション結果とベンチプラントの運転結果が良く一致し、温度 403 K 、理論段数15段、溶媒重量比3以上の条件であればエタノール損失を 0.2 wt\% 以下にできると推定できた。
- ② プロパン溶媒による共沸蒸留により、エタノールとプロパン溶媒の分離と同時にエタノールの脱水が可能で、プロパン溶媒の内約 96% が塔頂より回収でき、塔底からは無水エタノールとプロパンがほぼ1対1の重量比で得られることを初めて実証した。又、含水エタノールを原料として、エタノールの無水化（純度 99.9 wt\% 以上）と回収率の向上（ 99% 以上）の条件選定を行ない、圧力 1.961 MPa では充填層高 4 m の場合、溶媒比は25以上必要であった。更に、最小溶媒比は圧力

約3.2MPaの条件下で約16.5になることを、プロパン溶媒中の水分の飽和濃度より推定した。

- ③ エタノールの抽出工程を、内部還流方式から温度制御の容易な外部還流方式に改造し、溶媒分離工程との統合運転を行ない、濃度10wt%のエタノールを抽出工程で91wt%まで濃縮でき、更に溶媒分離工程で99.8wt%まで脱水無水化できることを初めて実証した。
- ④ 無水エタノール中のプロパンを完全に分離除去するためにプロパンストリッピングの条件を選定し、エタノールとプロパンは容易に分離できることを実証した。更に、プロセスシミュレーションにより条件の最適化を行ない、理論段数30段、プロパン還流比0.625の条件でエタノール中の残留プロパン濃度を実質的に零にできることを示した。
- ⑤ 合成法及び発酵法粗アルコール中の微量不純物の抽出分離をベンチプラントで行なうとともにシミュレーションを行ない、液体プロパン溶媒抽出と加水抽出の組み合わせによりメタノール以外の微量不純物の除去率を99%以上、エタノール回収率を99%以上にできることを示した。

第7章 プロセスの概念設計と経済性の試算

以上の結果をもとにプロパン溶媒抽出法による高純度エタノール製造プロセスを構築し、原料及び製品条件により6ケースのプロセスの概念設計を行ない、操作条件、物質収支、熱収支を明確にし、エネルギー消費量は既存の蒸留法の約 $1/3 \sim 1/7$ と大幅に少なくできることを初めて明らかにした。

第8章 総 括

本章は、本論文の総括である。

審 査 結 果 の 要 旨

エタノールの濃縮・精製は従来蒸留により行われているが、全製造プロセスにおける蒸留工程の占める割合が大きく、この工程の省エネルギー化が強く望まれている。本論文は、超臨界状態の炭化水素溶媒を用いることにより、蒸留法に比較して極めて低いエネルギーで高純度のエタノールを選択的に抽出・分離できることを世界で初めて実証し、そのプロセスを開発したものであり、全編8章よりなっている。

第1章は緒論で、本研究の背景・目的についてのべている。

第2章では発酵法及び合成法粗エタノールの蒸留精製技術の問題点を明確にし、新しいプロセスとしての超臨界流体によるエタノール抽出に関する既往の研究を調査している。超臨界炭化水素系溶媒によるエタノール抽出はその可能性の指摘のみで、現象解明は殆どなされておらず、まだ未知の領域であることを述べている。

第3章では高圧相平衡測定方法の検討を行い、測定誤差の原因となるサンプリング部での水及びエタノールの凝縮や吸着を防止でき、比較的操作の容易な微少流通方式による高圧相平衡測定技術を確立している。

第4章では高圧相平衡の測定による溶媒の探索を行い、超・亜臨界状態のプロパンは水溶液中のエタノールの溶解度と選択性が大きく、かつ微量不純物の抽出が平衡論的に可能であることを述べている。更に、プロパンの亜臨界領域における高濃度エタノール水溶液とプロパンの気液平衡の測定を行い、脱プロパン工程に蒸留操作を採用することにより、液相にエタノールが濃縮され、微量の水は気相側に濃縮されることを見出し、無水エタノール製造のための極めて重要な知見を得ている。

第5章では、プロパン-エタノール-水から成る3成分系の高圧相平衡推算モデルの検証を行い、エタノール抽出、脱プロパン、プロパン脱気の各工程毎に適用可能な高圧相平衡推算モデルを検証し、プロセスシミュレーションの基礎データを確立している。

第6章では、ベンチプラント（原料処理量、最大10kg/h）による実験と高圧相平衡推算モデルを組み入れたプロセスシミュレーションにより、プロセス条件の選定と実証を行い、高純度エタノール（純度99.9wt%以上）を、99%以上の回収率で得られることを明らかにしている。

第7章では、以上の研究結果をもとに、超・亜臨界プロパン溶媒抽出法により高純度エタノール製造プロセスの概念設計を行い、本プロセスは既存蒸留法の約1/6の極めて少ないエネルギーで、純度99.9wt%の高純度エタノールが得られることを初めて明らかにしている。

第8章は総括である。

以上要するに本論文は、発酵法及び合成法粗エタノールからの高純度エタノールの製造プロセスの開発を基礎となる高圧相平衡物性の解明からベンチプラント研究まで一貫して行い、大幅な省エネルギーが可能な超・亜臨界プロパン溶媒抽出法を提案し、そのプロセスを完成させたもので、化学工学並びに関連する工業の発展に寄与することが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。